

**The partial translation of JP H10-87957****1**

(11) Publication Number: H10-87957

(43) Date of Publication of Application: April 7, 1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 57/00

5 C 08 K 3/22

5/15

C 08 L 23/22

23/26

(21) Application Number: H08-250493

10 (22) Application Date: September 20, 1996

(71) Applicant: Kaneka Corporation

(72) Inventor: OKAMOTO Toshihiko

(72) Inventor: CHIBA Makoto

(72) Inventor: SAKAGUCHI Masashi

15 (72) Inventor: TAKASE Junji

---

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

CURABLE COMPOSITION IMPROVED IN STORAGE STABILITY

20 - Page 2, paragraphs 1-6

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[TECHNICAL FIELD]

25 The present invention relates to a curable composition having improved storage stability which contains a saturated hydrocarbon polymer having a silicon-containing group that has a hydroxyl group or hydrolyzable group bonded to a silicon atom and can form a siloxane bond to be  
30 crosslinked (hereinafter referred to also as a "reactive silyl group"), said curable composition being characterized by containing an epoxy compound.

[0002]

[BACKGROUND ART]

## 2

It has been known that saturated hydrocarbon polymers containing at least one reactive silyl group in the molecule have interesting properties such that they are crosslinked under siloxane bond formation as the silanol  
5 condensation reaction progresses due to moisture and the like even at room temperature, so that rubber-like cured products can be provided.

[0003]

However, there has been a problem of insufficient  
10 storage stability such that when stored in the presence of moisture for a long period, surface portions of the polymers are gelated, resulting in the skinning phenomenon. There has been also a problem that curable compositions containing the polymers as main components exhibit  
15 insufficient adhesiveness to adherends such as metals and glasses.

[0004]

[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

The present invention has its object to improve the  
20 storage stability and adhesiveness of a curable composition that contains, as a main component, a saturated hydrocarbon polymer having at least one reactive silyl group in the molecule.

[0005]

25 [MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS]

As a result of intensive investigations made by the present inventors to solve such problems as mentioned above, the inventors have found that the storage stability of the polymer can be significantly improved by adding a  
30 specific organic compound to the polymer. The inventors also have found that the storage stability improver according to the present invention can improve adhesiveness to adherends without adverse effects such as deterioration in physical properties of a cured product of the  
35 composition.

[0006]

That is, the present invention relates to a curable composition having improved storage stability which contains (A) 100 parts by weight of a saturated hydrocarbon  
5 polymer having at least one reactive silyl group in the molecule and having a molecular weight of 500 to 50,000; and (B) 0.1 to 20 parts by weight of an epoxy compound. In the following, the present invention is described in detail.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87957

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 57/00

C 0 8 L 57/00

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

5/15

5/15

C 0 8 L 23/22

C 0 8 L 23/22

23/26

23/26

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-250483

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月20日

(71) 出願人 000000841

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡本 敏彦

神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72) 発明者 千波 誠

神戸市垂水区舞子台6丁目6-512

(72) 発明者 坂口 雅史

加古川市加古川町清之口2丁目109ジョネ

ハイツ2 -A

(72) 発明者 高瀬 純治

明石市西明石町5丁目5番20号

(54) 【発明の名称】 貯蔵安定性の改善された硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分として含有する硬化性組成物の貯蔵安定性および接着性を改善すること。

【解決手段】 (A) 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と、(B) エポキシ系化合物とからなる硬化性組成物。温分硬化性ポリイソブチレンにエポキシ樹脂やエポキシ基を有するシランカップリング剤を添加する。

(2)

特開平10-87957

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有し、分子量が500～50,000である飽和炭化水素系重合体100重量部及び (B) エポキシ系化合物0.1～20重量部を含有することを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項2】 (B) 成分のエポキシ系化合物がケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有することを特徴とする請求項1に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項3】 (A) 成分の重合体が、イソプチレンに起因する繰返し単位の総量が50重量%以上である重合体である請求項1に記載の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物。

【請求項4】 膠質炭酸カルシウム5～400重量部および水あるいは水を放しうる物質0.1～100重量部をさらに含有する請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 1V価錫系硬化触媒0.1～10重量部をさらに含有する請求項1または4に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有し分子量が500～50,000である飽和炭化水素系重合体100重量部、に (B) エポキシ系化合物0.1～20重量部を添加することにより硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する方法。

【請求項7】 (B) 成分のエポキシ系化合物がケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有することを特徴とする請求項6に記載の硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する方法。

【請求項8】 (A) 成分の重合体が、イソプチレンに起因する繰返し単位の総量が50重量%以上である重合体である請求項6に記載の硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する方法。

【請求項9】 硬化性組成物がさらに膠質炭酸カルシウム5～400重量部および水あるいは水を放出しうる物質0.1～100重量部を含有する請求項6に記載の硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する方法。

【請求項10】 硬化性組成物がさらに1V価錫系硬化触媒0.1～10重量部を含有する請求項6または9に記載の硬化性組成物の貯蔵安定性を改善する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エポキシ系化合物を含有することを特徴とする、ケイ素原子に結合した水酸基

2

または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」という。）を有する飽和炭化水素系重合体の貯蔵安定性の改善された硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体は、室温においても湿分等によりシラノール縮合反応が進行し、シロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

【0003】しかし、この重合体を長期間湿分の存在下で貯蔵した場合に、その表面がゲル化することによる皮張り現象がおきる等、貯蔵安定性が不十分であるという問題があることがわかった。さらに、この重合体を主成分とする硬化性組成物は、金属やガラス等の各種被着体に対する接着性が不十分であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有し、飽和炭化水素系重合体を主成分とする硬化性組成物の貯蔵安定性および接着性を改善することを目的とする。

【0005】

【問題を解決する為の手段】本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体に特定の有機化合物を添加することにより、この重合体の貯蔵安定性が著しく改善されることを見出し、また、本発明の貯蔵安定性改良剤が、この組成物の硬化物物性の低下などの悪影響を及ぼさないうで、各種被着体に対する接着性を改善することができることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は、(A) 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有し、分子量が500～50,000である飽和炭化水素系重合体100重量部及び (B) エポキシ系化合物0.1～20重量部を含有することを特徴とする貯蔵安定性の改善された硬化性組成物に関する。以下、本発明について詳しく説明する。

【0007】本発明には反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を使用される。反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレンなどがあげられる。

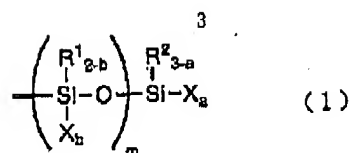
【0008】反応性ケイ素基としては、一般式(1)：

【0009】

【化1】

(3)

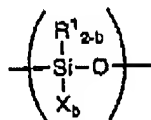
特開平10-87957



【0010】(式中、 $R^1$ および $R^2$ はいずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または( $R'$ )、 $Si-O$ —( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の $R'$ は同じか異なる)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい、 $X$ は水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい、 $a$ は0、1、2または3、 $b$ は0、1または2であって、 $a+\Sigma b$ は1以上であり、また、 $m$ 個の

【0011】

【化2】



【0012】における $X$ は同じでなくてもよい。 $m$ は0または1～19の整数で表される基があげられる。加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。

【0013】これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、( $a+\Sigma b$ )は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

【0014】反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、式(2)

【0015】

【化3】



【0016】(式中、 $R^1$ 、 $X$ 、 $a$ は前記と同じ)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。また上記一般式(1)、(2)における $R^1$ および $R^2$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基な

どのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基や、 $R^1$ がメチル基、フェニル基などである $R^1$ 、 $Si-O$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。 $R^1$ や $R^2$ としてはメチル基が特に好ましい。

【0017】飽和炭化水素系重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、1、1～5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0018】また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソブレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

【0019】イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルジクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメ

(4)

特開平10-87957

5

テルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0020】また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

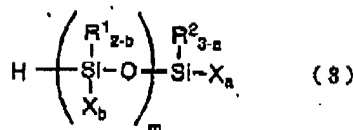
【0021】また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソブレンなどのポリエン化合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下、さらには5%以下、とくには1%以下の範囲で含有させてもよい。飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~5000程度であるのが好ましく、とくに1,000~15,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0022】つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。イニフアー法では主に末端にハロゲン原子を有する重合体を得られるがこのハロゲン原子の反応性を利用して反応性ケイ素基を導入することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式(3)で表されるヒドロシラン化合物（この化合物は一般式(1)で表される基に水素原子が結合した化合物である。）、好ましくは、一般式(4)で示される化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化反応と呼ばれる付加反応をさせることにより反応性ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。

【0023】

【化4】

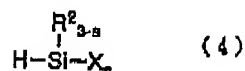
6



【0024】（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ および $b$ は前記と同じである。）

【0025】

【化5】



【0026】（式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ および $a$ は前記と同じである。）

このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開昭64-38407号の各明細書などに記載されている。また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

【0027】さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

【0028】反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

【0029】前記水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などのオキシメタル基にした後、一般式(5)：



（式中、 $\text{Y}$ は塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 $\text{R}'$ は $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}'-\text{OCO}$ または $-\text{R}'-\text{CO}$ （ $\text{R}'$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい）で示される2価の有機基で、 $-\text{C}$

(5)

特開平10-87957

7

$H_2-$ 、 $-R''-C_6H_5-CH_2-$  ( $R''$  は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれる2個の基がとくに好ましい)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体(以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう)が製造される。

【0030】末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属; NaHのごとき金属水素化物; NaOCH<sub>3</sub>のごとき金属アルコキシド; NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(5)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(5)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体をうることができる。

【0031】前記一般式(5)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

【0032】前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の場合と同様、たとえば、一般式(3)で表されるヒドロシラン化合物、好ましくは一般式(4)で示される化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。

【0033】前記一般式(3)で表されるヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類; トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類; メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類; ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラ

8

ン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

【0034】前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアリケン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などとくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので温気遮断性や耐水性がよく、ガラス、アルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を有するとともに、温気遮断性の低い硬化物になる。

【0035】本発明の硬化性組成物中の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の含有率は10%(重量、以下同じ)以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がとくに好ましい。本発明の硬化性組成物においては、貯蔵安定性を高めるために、(B)成分として1分子中にエポキシ基を1個以上含有する化合物を使用する。このエポキシ系化合物には特に制限はないが、具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂類、ビスフェノールF型エポキシ樹脂類、ビスフェノールA/D型エポキシ樹脂類、含ブロムエポキシ樹脂類、フェノールノボラック型エポキシ樹脂類、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂類、環状脂肪族エポキシ樹脂類、グリシジルエステル系エポキシ樹脂類、グリシジリアミン系エポキシ樹脂類、複素環式エポキシ樹脂類、エポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類およびそれらの混合物などが例示される。

【0036】接着性付与のためには(B)成分は分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有することが好ましく、特に一般式(1)あるいは(2)で表される反応性ケイ素基を有する、エポキシシランカップリング剤であることが好ましい。一般式(1)あるいは(2)中のXは水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基またはアルケニルオキシ基であることがより好ましく、これらのうちでは、アルコキシ基が特に好ましい。

【0037】より具体的には、

【0038】

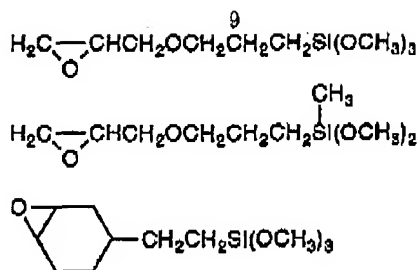
【化6】



(6)

特開平10-87957

10



【0039】に挙げる化合物を使用することができる。エポキシ系化合物は、本発明の組成物に用いた場合、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の反応性ケイ素基の過剰等による加水分解反応等を大幅に防止することができ、反応性ケイ素基間のシロキサン結合の形成による架橋反応を防止することにより、組成物の貯蔵安定性を著しく改善することができる。しかも、前記貯蔵安定性改良剤は貯蔵後の硬化物物性に悪影響を与えない。

【0040】エポキシ系化合物の配合量は、(A)成分100部(重量、以下同じ)に対して0.1~20部が好ましいが、1~10部がさらに好ましく、2~5部配合することがとくに好ましい。配合量が0.1部未満の場合には、貯蔵安定性の改善効果が十分でないことがあり、20部をこえると硬化性組成物の硬化性が低下することがある。

【0041】なお、本発明の組成物には、種々の充填剤を配合することにより更に変性することができる。このような充填剤としては、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルク及びカーボンブラックのような補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレー、クレー、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛及び活性亜鉛等のような充填剤；ガラス繊維及びフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。これらの充填剤で、強度の高い硬化性組成物を得たい場合には、主にフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、タルク及びカーボンブラックのような補強性充填剤を本発明の(A)成分100部に対して1~100部の範囲で使用すれば機械特性において、高強度・高モジュラスの硬化物を得ることができる。また、反対に低モジュラスで高伸びの硬化物を得たい場合には、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、珪藻土、焼成クレー、クレー、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛及び活性亜鉛等のような充填剤を本発明の(A)成分100部に対して5~400部の範囲で使用すればよい。もちろん、これらの充填剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合して使用しても良い。充填剤として膠質炭酸カルシウムを使用した本発明の(A)成分の重合体を含有する組成物は特に、保存安定性が劣るが、エポキシ系化合物を添加することにより特異的に保存安定性の改善

がみられる。

【0042】本発明の組成物において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混合できるためより有用である。前記可塑剤としては一般に用いられている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性のよいものが好ましい。可塑剤の具体例としては、例えばポリブテン、水添ポリブテン、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等が挙げられるが、その中でも好ましくは不飽和結合を含まない水添ポリブテン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類が好ましい。

【0043】本発明に用いる(A)成分の重合体は水分によって硬化するが、あらかじめ組成物中に水あるいは水を放出しうる化合物を添加することが可能である。こうすることにより組成物の硬化を迅速に進めることができる。水を放出しうる化合物の例としては結晶水を有する無機あるいは有機化合物をあげることができる。具体例として結晶水を有する硫酸ナトリウム十水和物、チオ硫酸ナトリウム五水和物、磷酸ナトリウム十二水和物、硫酸マグネシウム七水和物、四硼酸ナトリウム十水和物などをあげることができる。水あるいは水を放出しうる化合物は(A)成分の重合体100部に対し0.1~30部、好ましくは1~20部使用するのがよい。充填剤として膠質炭酸カルシウムを使用し、かつ水あるいは水を放出しうる化合物を用いた本発明の(A)成分の重合体を含有する組成物は特に著しい保存安定性の低下が見られるが、エポキシ系化合物を添加することにより特異的に著しい保存安定性の改善がみられる。

【0044】本発明の組成物において、硬化触媒を併用することができる。硬化触媒としては、IⅡ価およびIⅤ価の錫系硬化触媒、チタン系硬化触媒、アルミニウム系硬化触媒、アミン系硬化触媒などがあげられる。このうちIⅤ価の錫系硬化触媒は本発明の組成物の硬化触媒として硬化速度が大きいという理由で特に好ましい。すなわち、本発明の(A)成分の重合体にエポキシ系化合物を添加すると、通常(A)成分の重合体の硬化速度の低下がみられるがIⅤ価の錫系硬化触媒を用いると硬化速度の低下はあまり大きくなく、他の硬化触媒に比較し著しく大きい硬化速度を得ることができる。

【0045】IⅤ価の錫系硬化触媒の具体例としては、例えばジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズジアルコキサイド、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、などのIⅤ価のスズカルボン酸塩類などがあげられる。IⅡ価の錫系硬化触媒の具体例としては、例えばオクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、などのIⅡ価のスズカルボン酸塩類などがあげられる。チタン系硬化触媒の具体例

(7)

特開平10-87957

11

としては、例えばチタンテトラブトキサイド、チタンジアセチルアセトナート、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類などがあげられる。アルミニウム系硬化触媒の具体例としては、例えばアルミニウムトリセチルアセトナート、アルミニウムトリセチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類などがあげられる。アミン系硬化触媒の具体例としては、例えばブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7 (DBU) などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩などがあげられる。

【0046】これらの触媒は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。使用量は0.1~10部が好ましい。硬化触媒の配合量が0.1部未満の場合には、硬化性が十分でないことがあり、10部をこえると硬化物物性が低下することがある。硬化触媒は組成物を硬化させる際に添加するのが好ましく、添加後貯蔵しておくことと貯蔵中に硬化しやすくなる。

【0047】本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じて各種添加剤が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、シランカップリング剤に代表される接着性向上剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、ニッケル化合物等の光安定剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、界面活性剤などがあげられる。

【0048】このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明の組成物においては、1液組成物及び2液組成物のいずれも可能であるが2液組成物として使用するのが好ましい。例えば本発明の(A)成分と(B)成分、充填剤、可塑剤からなる主剤と充填剤、可塑剤および硬化触媒からなる硬化剤とにわけ、使用直前に両成分を混合して使用すると、長期間の保存後も初期の硬化物物性を安定して発現できる。

【0049】本発明の組成物は主に2液の弾性シーリング材として有用であり、電子電気、土木止水、建造物、船舶、自動車、道路等のシール用途に使用することができる。さらに、プライマー等を使用することにより、ガ

12

ラス、石材、セラミック、木材、合成樹脂、金属等のような広範囲の基材に強固に接着するため、種々のタイプの接着性組成物として使用することが可能である。

【0050】本発明の硬化性組成物の硬化物は耐候性にすぐれ、特にガラス廻りのシーリング材として好適である。例えば建築物の窓ガラスの防水用封止材、複層ガラス用シーリング剤および網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材などに好適に用いられる。

【0051】

【実施例】つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

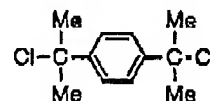
【0052】

【製造例】3Lの耐圧ガラス製オートクレープに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。

【0053】その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレープにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン618mL、n-ヘキサン1001mLを導入した。次いでp-1)CC(下記化合物)15mmolを溶解させた50mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤α-ピコリン6.0mmolを添加した。

【0054】

【化7】



【0055】次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが224g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を-70℃まで昇温した。

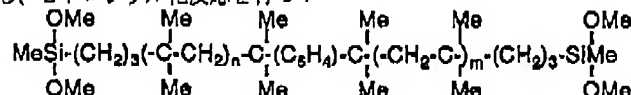
【0056】次に、TiCl<sub>4</sub> 8.2mL(75mmol)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、アリルシラン14.3mL(90mmol)を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物をメタノールに注ぎ反応を停止させた。しばらく攪拌した後静置し、ポリマーを沈殿分離させた。

(8)

特開平10-87957

13

【0057】このようにして得られたポリマーを再びn-ヘキサンに溶解させ、純水で3回洗浄した後、溶媒を留去しアリル末端イソブチレン系ポリマーを得た。次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー100gを、n-ヘプタン50mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 $1 \times 10^{-4}$  [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行う\*



【0060】こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、Mn及びMw/MnをGPC法により、また末端構造を300MHz<sup>1</sup>H-NMR分析により各構造に帰属するプロトン(開始剤由来のプロトン: 8.5~7.5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン: 0.0~0.1ppm及びメトキシプロトン: 3.4~3.5)の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。<sup>1</sup>H-NMRは、Varian Gemini300(300MHz for <sup>1</sup>H)を用い、CDCl<sub>3</sub>中で測定した。なお、FT-IRは島津製作所製IR-408、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、Mn=11416、Mw/Mn=1.18、Fn(シリル)=1.95であった。(数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数(Fn(シリル))はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数)。

【0061】

【実施例1~4および比較例1】製造例で得られた重合

14

\*た。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で1640cm<sup>-1</sup>のオレフィン吸収が消失した。

【0058】反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。(下記化合物)

【0059】

【化8】

体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)90部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製、商品名ホワイトンSB)20部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名ビスコライトR)100部、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>O5部、酸化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010)1部、紫外線吸収剤(チバガイギー(株)製、商品名チヌビン327)1部、光安定剤(三共(株)製、商品名サノールLS-770)1部、光硬化性樹脂(東亜合成(株)製、商品名アロニクスM309)3部、タレ防止剤(桐本化成(株)製、商品名ディスパロン#305)3部、エポキシ系化合物(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート828)を表1に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練した。この組成物の貯蔵前、および50℃で28日間貯蔵した後の粘度を温度23℃、湿度65±10%の条件下、BS型粘度計(ローター: No. 7、回転速度: 10rpm)を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

(9)

特開平10-87957

15

16

	エビコート 828 (部)	貯蔵前の粘度 (poise)	28日(50℃) 貯蔵後の粘度 (poise)	粘度 上昇率
比較例1	0	4380	>12000	>2.5
実施例1	3	6160	7820	1.42
実施例2	5	6120	6480	1.06
実施例3	7	6000	5940	0.99
実施例4	10	6180	6000	0.97

【0063】なお、表中の粘度上昇率は、(28日(50℃)貯蔵後の粘度/貯蔵前の粘度)の値を示す。

【0064】

【実施例5～6および比較例2】製造例で得られた重合体100部に対し、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアプロセスPS-32)100部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS)150部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名EDS-D10A)100部、タルク(富士タルク工業(株)製、商品名タルクLMR)50部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 5部、酸化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノック\*

製、商品名チヌビン327)1部、光安定剤(三共(株)製、商品名サノールLS-770)1部、エポキシ系化合物(日本ユニカー(株)製、商品名シランカップリング剤A-187)を表2に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練した。この組成物の貯蔵前、および50℃で28日間貯蔵した後の粘度を温度23℃、湿度65±10%の条件下、BS型粘度計(ローター: No. 7、回転速度: 10rpm)を用いて測定した。その結果を表2に示す。

【0065】

【表2】

	エポキシシラン カップリング剤 (部)	貯蔵前の粘度 (poise)	28日(50℃) 貯蔵後の粘度 (poise)	粘度 上昇率
比較例2	0	1488	4116	2.77
実施例5	2	1887	1359	0.72
実施例6	4	2760	1583	0.51

【0066】表1～2に示す通り、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体からなる硬化性組成物の貯蔵安定性は、エポキシ系化合物の添加により改善されることが確認できる。また、実施例5～6および比較例2の各配合物に硬化触媒(日東化

成(株)製、商品名ネオスタンU-220)を4部添加し、十分混練した後、JIS A5758に規定する引張接着性試験を行った。表3に被着体としてJIS R3202に規定するガラス板を用いたときの引張接着性試験結果を示す。

(10)

特開平10-87957

17

18

【0067】

\* \* 【表3】

	最大引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	破壊状態
比較例 2	5.4	100% 界面破壊
実施例 5	7.5	100% 凝集破壊
実施例 6	7.7	100% 凝集破壊

【0068】表2～3に示す通り、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するエポキシ系化合物の添加により、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体からなる硬化性組成物の貯蔵安定性が改善されるとともに、接着性が向上することが確認できる。

※【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、貯蔵安定性を改善することができる。また、本発明の硬化性組成物に各種添加剤が添加された場合には、弾性シーラントとして特に有用であり、シーリング剤の作業性を長期間にわたり安定に維持することができる。

【0069】

※

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C08L 83/00

C08L 83/00

A

83/04

83/04